

PROGRAMME

N° 557

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Effectuées dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3^e ET 4^e EXAMENS

et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du 21 juillet 1894

PAR

G. ATZITIRIS

Né à Smyrne (Turquie)

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET ROUMÉGOUX, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1894



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547928_0102

PROFESSEURS

L. COURCHET (A. 🌿)..... { Histoire naturelle des médicaments.
Botanique.

C. ASTRE, chargé du cours : . . . *Chimie générale.*

ASTRE, agrégé..... Pharmacie chimique.

C. ASTRE (A.) , chargé des fonctions.

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. ).

NOTA.—L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MA SŒUR

A MES PARENTS

A MES AMIS

G. ATZITIRIS.

A Monsieur le professeur F. JEANJEAN

Directeur de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

A Monsieur le professeur GAY

A MES MAITRES

G. ATZITIRIS

PROGRAMME

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

ACIDE AZOTIQUE PUR

Formule atomique $\text{Az O}^{\bullet}\text{H}$. Poids moléculaire 63.

Historique.— L'acide azotique est connu depuis très longtemps. La première mention en est faite par Gelon, alchimiste arabe, au IX^me siècle.

Plus tard, Raymond Lulle, en 1225, l'a obtenu en distillant un mélange de nitro et d'argile.

Au XIII^me siècle, Albert le Grand a décrit la préparation par calcination du nitre avec la laine et du vitriol romain. Mais, en 1784, Cavendish fit connaître sa véritable nature et, vers 1846, Gay-Lussac a établi sa composition.

Préparation. — On obtient l'acide azotique en traitant l'azotate de potassium par l'acide sulfurique concentré. On emploie plus généralement l'azotate de sodium qui, sous un même poids, contient plus d'acide azotique que le nitrate de potasse.



Impuretés. — L'acide azotique préparé de cette manière, peut contenir des impuretés telles que :

De l'acide chlorhydrique provenant de l'azotate de soude qui renfermait des chlorures, de l'acide sulfurique et du sulfate de soude. On rencontre encore du cuivre, de l'arsenic, du fer et de l'iode.

Purification. — On traite la solution par l'azotate de Ph qui forme avec de l'acide chlorhydrique du chlorure de Ph. Pour priver l'acide azotique des vapeurs nitreuses qu'il tient en dissolution, et qui le colorent en jaune, on le chauffe et on y fait passer un courant de gaz carbonique sec qui les entraîne.

On décante et on distille avec une petite quantité de bichromate de KOH pour chasser les vapeurs nitreuses.

On distille complètement en ayant soin de rejeter les premières parties.

Propriétés. — L'acide azotique préparé ainsi dans les laboratoires est un liquide incolore (celui du commerce possédant une coloration jaunâtre). Sa densité varie entre 1,37 et 1,42 à 15°. Il attaque tous les métalloïdes, à l'exception du chlore, du brome et de fluor, en donnant des composés oxygénés.

L'acide azotique attaque tous les métaux, sauf l'or, le platine et les métaux de ce groupe, avec lesquels il forme des azotates.

L'acide azotique étendu dissout le fer, avec formation d'azotate ferreux, sans dégagement de gaz, l'hydrogène mis en liberté réduisant une partie de l'acide à l'état d'ammoniaque. Avec l'acide azotique plus concentré, il se forme de l'azotate ferrique et les oxydes de l'azote. Enfin, l'acide fumant est sans action sur le fer et le rend *passif*, c'est-à-dire inattaquable par l'acide moins concentré ; à cet état, le fer est aussi sans action sur les sels de cuivre.

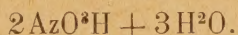
La passivité de l'acier est plus persistante que celle du fer.

Le potassium, le sodium, le zinc, sont les seuls métaux attaquant à froid l'acide azotique fumant.

Le cuivre le décompose à chaud, et, dans ce cas, le bioxyde d'azote est mélangé d'azote.

L'acide ordinaire de 1,42 de densité est énergiquement décomposé par le fer, le cuivre, l'argent, le mercure, l'étain, l'antimoine et le bismuth. Ces trois derniers n'agissent que lentement à froid et leur action est plus énergique sur un acide plus étendu. Tous ces métaux sont transformés en azotates, sauf l'étain et l'antimoine qui donnent des oxydes acides insolubles dans l'acide azotique.

Lorsqu'on mélange 70 parties d'acide azotique avec 30 parties d'eau, il y a élévation de température et formation d'un hydrate défini qui a pour composition :



L'acide iodhydrique et les iodures sont décomposables par l'acide azotique en produisant de l'iode et de deutoxyde d'azote.

Usages industriels et pharmaceutiques.— On emploie l'acide azotique dans l'industrie pour la préparation de l'acide sulfu

rique, des azotates, de l'acide oxalique, de l'acide picrique, de l'eau forte pour la gravure sur cuivre.

On l'emploie encore pour colorer la soie et la laine en jaune, pour la préparation de la nitro-glycérine du coton-poudre et de la nitro-benzine, etc.

On l'emploie également à l'extérieur comme caustique, à l'intérieur en solution très étendue, en boisson dans les fièvres typhoïdes, le diabète, le scorbut, les maladies de la peau et du foie.

ACÉTATE DE BARYTE

Formule $(\text{CH}^3 \text{CO}^2)^2 \text{Ba}$.

Préparation. — On l'obtient en décomposant une solution de carbonate de baryum ou de sulfure de baryum par l'acide acétique.



Il se dépose des cristaux renfermant une molécule d'eau. Quand la cristallisation se fait à 0 degrés, les cristaux ont une réaction alcaline. Ils sont solubles dans 1.2 partie d'eau froide et 1.1 partie d'eau bouillante, et plus solubles dans l'alcool bouillant que dans l'alcool froid; insolubles dans l'alcool absolu.

Essais. — On constate la présence du chlorure dans l'acétate de baryum en traitant la solution par l'azotate d'argent.

Sa solution s'altérant à l'air, il vaut mieux conserver le corps cristallisé.

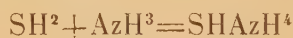
Usages. — On l'emploie depuis peu de temps dans la fabrication de l'acide acétique, en remplacement de l'acétate de calcium.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE

poids moléculaire 68. Formule SHAzH^4

Préparation. — Le sulfhydrate d'ammoniaque s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur l'ammoniaque.

Pour cela, on place dans un flacon de Woolf un volume mesuré de solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque. On fait passer un courant de gaz sulfhydrique que l'on prolonge aussi longtemps que le gaz est absorbé.



Il se forme du sulfhydrate d'ammonium. La solution ainsi obtenue est très usitée comme réactif. Ce sel présente l'inconvénient de dégager, en pure perte dans la plupart des cas, la moitié de son hydrogène sulfuré, qui vicie dès lors l'atmosphère du laboratoire. Il faut alors la mélanger avec un volume de solution d'ammoniaque égal à celui qui a été employé pour la préparation du sulfhydrate de façon à le transformer à peu près totalement en monosulfure $\text{S}(\text{AzH}^4)^2$.

Essais. — Pour qu'il soit propre aux opérations analytiques, il doit présenter les caractères suivants :

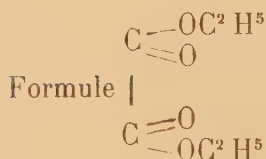
- 1° Il possède une odeur particulière très marquée ;
- 2° Il doit être très faiblement coloré en jaune ;

3° Traité par l'acide chlorhydrique, il doit dégager abondamment de l'acide sulfhydrique;

4° Evaporé à sec, il ne doit laisser aucun résidu;

5° Il ne précipite pas ni le sulfate de magnésium, ni le chlorure de calcium.

OXALATE D'ÉTHYLE



Historique.— Découvert par Bergmann.

Préparation.—On prépare l'éther oxalique en prenant deux parties de sel d'oseille sur lequel on fait agir un mélange d'une partie d'acide sulfurique et une partie d'alcool ordinaire, ou en saturant d'acide chlorhydrique une solution d'acide oxalique dans l'alcool. On distille et on précipite le liquide distillé par une solution étendue de carbonate de KOH. On décante l'huile qui se précipite et on lave à l'eau. On le sèche sur le chlorure de calcium et on le rectifie.

On prépare encore l'éther oxalique en éthérifiant l'alcool par l'acide oxalique bien desséché. Pour obtenir l'acide oxalique desséché, on prend l'acide cristallisé qui renferme 4 molécules d'eau de cristallisation. On le chauffe dans une capsule en porcelaine à 98 degrés; il fond dans son eau de cristallisation. On chauffe ensuite jusqu'à 155°, l'eau se volatilise complètement et on a ainsi l'acide desséché.

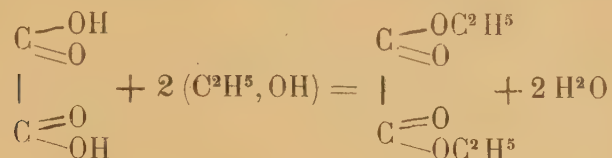
Il ne faut pas dépasser la température de 155° parce que, au-delà de cette température, l'acide se volatiliserait et se décomposerait notablement.

Pour préparer l'oxalate d'éthyle, on peut encore introduire dans une cornue munie d'un thermomètre 7 parties d'acide

oxalique et 8 parties d'alcool absolu à 98°. On chauffe jusqu'à ce que le thermomètre marque 112°.

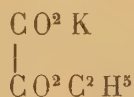
On laisse refroidir ; on rejette les parties distillées recueillies dans la cornue et on distille jusqu'à 186° ; il passe alors de l'éther oxalique ; on le recueille dans un nouveau récipient.

L'éther prend naissance d'après la réaction :

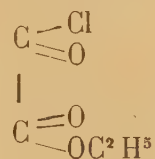


Propriétés. — C'est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur agréable. Densité 1.016 à 0°. Il bout à 186°. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Décomposable par l'humidité. Il se dissout facilement dans une solution alcoolique de KOH et donne un précipité d'éthylloxalate de K



Les acides dilués le décomposent. Le perchlorure de Ph sur l'éthoxalate de K donne du chlorure d'éthoxalyle



Le sodium le convertit en éther carbonique.

TANNIN OU ACIDE TANNIQUE

Formule $C^{12}H^{10}O^9$

Historique. — Découvert par Lavis (XVIII siècle).

Préparation. — L'acide tannique est un principe immédiat très répandu dans la nature (tissus végétaux, tels que sumac, écorce de chêne et surtout dans la noix de galle).

On prépare le tannin en réduisant en poudre les noix de galle (excroissance globuleuse développée sur le *Quercus infectoria* par la piqure d'un insecte de l'ordre des Hyménoptères, le *Diplolepis gallæ tinctoriæ*). On la dispose sur un petit tampon de ouate placé lui-même au bas d'une allonge de verre qui entre à frottement dans le goulot d'une carafe en cristal et qui ferme à sa partie supérieure.

On introduit d'autre part un mélange d'éther (60 gr.), d'alcool à 90° et une partie d'eau distillée (procédé Pellouse), on verse le mélange sur la poudre de noix de galle, après l'avoir tassée légèrement. On laisse la carafe et l'allonge imparfaitement bouchées ; le liquide passe peu à peu et il se divise en deux couches ; l'une, inférieure, de consistance sirupeuse et de couleur ambrée ; l'autre, supérieure, très fluide et de couleur verdâtre.

Pour provoquer ou rendre plus complète la séparation de ces deux couches, il suffit d'ajouter au liquide une petite quan-

tité d'eau et d'agiter vivement. On verse alors tout le produit dans une allonge à robinet et, quand les deux liquides sont nettement séparés, on reçoit la liqueur inférieure dans une capsule. On porte celle-ci dans une étuve chauffée à 50°; le dissolvant se volatilise et on obtient le tannin sous une forme spongieuse, d'un blanc jaunâtre, entièrement soluble dans l'eau.

Pour avoir du tannin pur, Guibourt donne le procédé suivant:

On place dans deux flacons des poids égaux d'éther privé d'alcool, d'eau et de tannin. On agite vivement; le mélange forme trois couches dont l'inférieure contient du tannin pur.

M. Cadet remplace la lixiviation par la méthode suivante: On met la noix de galle pulvérisée dans la cave pendant trois ou quatre jours; lorsqu'elle est humide, on la place dans un flacon qui puisse être hermétiquement fermé; puis on ajoute assez d'éther alcoolique à 54° B, on laisse macérer pendant 24 heures et on exprime rapidement; on remet la macération avec de l'éther additionné de 6 pour 100 d'eau, on exprime encore après 24 heures de contact. Le produit de l'expression est évaporé sur des plaques de verre ou de porcelaine dans une étuve chauffée à 45 degrés; le tannin obtenu est coloré.

Propriétés physiques et chimiques. — Le tannin est une substance jaune, incristallisable et légère; il est inodore, très astringent, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther pur.

Le chlorure de sodium, l'acétate de KOH et la plupart des acides le précipitent de ses solutions aqueuses. Il fond vers 260° et se décompose en dégageant de l'acide carbonique.

Ses solutions aqueuses subissent très rapidement des fermentations nommées fermentations galliques.

Strecker le regardait comme un glucoside. M. Schiff le considérait comme étant de l'acide di-gallique ($C^{14}H^{10}O^9$).

Caractères. — Le tannin précipite l'eau de chaux et le chlorure de baryum et calcium.

Il réduit les sels d'argent.

Il précipite en noir les sels ferriques.

Essais. — Il doit être complètement soluble dans l'eau. Agité avec son poids d'eau et d'éther, il ne doit communiquer à l'éther qu'une légère coloration verte.

Pour distinguer l'acide gallique du tannin, on dissout un centigramme dans 3 centimètres cubes d'eau, on ajoute 3 gouttes d'une solution à 20 pour 100 de thymol et 3 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Le tannin pur donne une solution trouble d'un rose foncé. L'acide gallique n'est pas coloré.

Formes pharmaceutiques. — On l'utilise en pharmacie en injections, pilules et mixtures dont nous donnons quelques formules.

Pilules	Injections	Mixtures
Tannin 0,60	Sulfate de Zn . . . 1 gr.	Iodure de Na . . . 2 gr.
Iodoforme 1,50	Tannin à l'éther . . 1 —	Teinture d'iode. XX gouttes
Ergotine 0,60	Eau distillée . . . 250 —	Tannin 4 gr.
Extrait de digitale 0,60		Glycérine 50 —

Pour 30 pilules.

EAU SÉDATIVE

Lotion ammoniacale camphrée

Ammoniaque liquide officinale.	60 gr.
Alcool camphré.	10 —
Chlorure de sodium.	60 —
Eau distillée.	1000 —

On dissout le chlorure de sodium dans l'eau et on filtre ; après avoir filtré, on ajoute l'alcool camphré et l'ammoniaque. Ce liquide doit être agité au moment d'en faire usage.

Usages. — On l'emploie contre la migraine. On applique des compresses imbibées de cette solution sur le front.

Des analyses faites, il résulte qu'on fabrique souvent l'eau sédative simplement en ajoutant de l'ammoniaque et de l'eau blanche.

Une solution d'hydrogène sulfuré donnera alors un précipité noir de sulfure de plomb.

EXTRAIT DE BISTORTE

Racine de bistorte.	1000 gr.
Eau distillée.	8000 —

On réduit les racines de bistorte en minces tronçons ou en poudre grossière que l'on humecte avec 5 fois son poids d'eau.

Après douze heures de contact, on passe avec expression ; on fait la même opération avec le résidu et le reste de l'eau.

On réunit les liquides et on laisse déposer. On les évapore au bain-marie en consistance d'extrait mou.

BAUME OPODELDOCH

Savon animal râpé	60 gr.
Ammoniaque liquide	20 —
Camphre pulvérisé	48 —
Huile volatile de thym	4 —
Huile volatile de romarin	12 —
Alcool à 90°	500 —

Faire dissoudre dans un matras au bain-marie le savon dans l'alcool. Ajouter le camphre et filtrer rapidement. Recevoir la liqueur dans un flacon de capacité suffisante pour contenir la quantité totale de baume, en ayant soin de placer le flacon dans un vase contenant de l'eau chaude ; puis ajouter au liquide les essences et l'ammoniaque ; pour le décolorer, on le traite par le noir animal.

Boucher avec des bouchons en liège entourés d'une feuille d'étain ou recouverts d'une mince couche de cire.

M. Patti remplace le savon par le stéarate de soude.

Propriétés. — Il se présente sous l'aspect d'une masse blanchâtre, plus ou moins transparente, montrant souvent dans l'intérieur des arborescences de formes variées. Il possède une odeur ammoniacale.

Si, au moment de la préparation, on y ajoute du chloroforme ou du laudanum, on obtient le baume opodeldoch chloroformé ou opiacé.

Usages. — Très employé contre les rhumatismes.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 17 juillet 1894.
Le Recteur de l'Académie,
J. GÉRARD.

Vu :
Montpellier, le 17 juillet 1894.
Le Directeur,
F. JEANJEAN.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide azotique.

Acétate de baryte.

Sulphhydrate d'ammoniaque.

Eau sédative.

Baume opodeldoch.

Tannin à l'éther.

Ether oxalique.

Extrait de bistorte.
